

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C04B 41/87	A1	(11) Numér de publication internationale: WO 94/14729 (43) Date de publication internationale: 7 juillet 1994 (07.07.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/R93/01256 (22) Date de dépôt international: 16 décembre 1993 (16.12.93) (30) Données relatives à la priorité: 92012719/33 18 décembre 1992 (18.12.92) RU (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): AEROSPATIALE SOCIÉTÉ NATIONALE INDUSTRIELLE [FR/FR]; 37, boulevard de Montmorency, F-75016 Paris (FR). NII, Grafit [RU/RU]; 2 Elektrodnyaya Street, Moscow, 11524 (RU). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): RODIONOVA, Valeriya Veniaminovna [RU/RU]; 22 Suzdalskaya Street, Building 1, Flat 9, Moscow, 111672 (RU). KRAVETZKIL, Gennady Alexandrovich [RU/RU]; 8 V. Krasnoselskaya Street, Building 2, Flat 401, Moscow, 107140 (RU). SCHESTAKOVA, Nadezhda Mikhailovna [RU/RU]; 27 Bratskaya Street, Building 1, Flat 96, Moscow, 111397 (RU). KUZNETZOV, Andrey Vasiljevich [RU/RU]; 3 M. Istrinskaya Street, Building 2, Flat 27, Moscow, 121467 (RU). KOSTIKOV, Valery Ivanovich [RU/RU]; 9 M. Uliyanovoi Street, Building 2, Flat 12, Moscow, 117331		(RU). DEMIN, Alexander Victorovich [RU/RU]; 49/53 Perovskaya Street, Flat 51, Moscow, 111394 (RU). (74) Mandataire: SOCIÉTÉ DE PROTECTION DES INVENTIONS; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: ANTIOXIDATION PROTECTION FOR A CARBON-BASED MATERIAL		
(54) Titre: PROTECTION ANTI-OXYDATION D'UN MATERIAU A BASE DE CARBONE		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a method for applying protection coatings on materials and carbon-based articles and describes a process for obtaining refractory antioxidant coatings on carbon-based materials and articles, said process being carried out in an oxidizing environment at temperatures up to 2 000 °C in thermal cycling and high speed gas stream conditions. The process comprises heat treatment of the surface to be protected in silicon vapors, and it is characterized in that, before said silicon vapor treatment, the surface to be protected is covered with a layer composed of a powder HfB₂ + C filler and a binder based on carboxymethylcellulose, followed by drying in normal conditions until it is completely dry.</p>		
(57) Abrégé		
<p>Procédé d'application de revêtements protecteurs sur des matériaux et articles à base de carbone. L'invention concerne un procédé pour obtenir des revêtements antioxydants réfractaires sur des matériaux et articles à base de carbone, fonctionnant dans un environnement oxydant à des températures jusqu'à 2000 °C dans des conditions de cyclage thermique et de courant gazeux à grande vitesse. Ce procédé comprend le traitement à chaud de la surface devant être protégée dans des vapeurs de silicium, et il se caractérise en ce qu'avant ledit traitement aux vapeurs de silicium, on recouvre la surface devant être protégée d'une couche de la composition constituée d'une charge HfB₂ + C en poudre et d'un liant à base de carboxyméthylcellulose, puis on sèche dans des conditions normales jusqu'à ce qu'elle soit complètement sèche.</p>		

**PROTECTION ANTI-OXYDATION
D'UN MATERIAU A BASE DE CARBONE**

La présente invention se rapporte au domaine de la fabrication de matériaux et articles en carbone, et est destinée à la protection contre l'oxydation de pièces fonctionnant dans un environnement oxydant, à des températures élevées. De tels matériaux et articles peuvent être utiles dans l'industrie de la métallurgie (revêtement de four, appareils de chauffage pour appareils électriques, etc.), de l'aéronautique et d'autres industries, où cette protection d'éléments et articles structuraux est requise.

Description de l'art antérieur

Des procédés pour appliquer des revêtements protecteurs antioxydants sur des articles en carbone, qui consistent principalement à former une couche superficielle de substances inorganiques réfractaires, en particulier des carbures et borures métalliques réfractaires, sont amplement connus dans l'art.

Un procédé pour appliquer un revêtement de carbure de silicium protecteur antioxydant sur des articles en carbone-carbone, également connu dans l'art, est un procédé selon lequel on place d'abord un article dans une charge de silicium [Carry D.M., Cunningham J.A., Frahm J.R., *Space Shuttle Orbiter leading edge structural subsystem thermal performance* (Performance thermique du sous-système structural du bord d'attaque de la sonde orbitale de la navette spatiale). Communication de l'AIAA n° 82-0004]. Et ici le carbure de silicium se forme dans la couche superficielle du matériau de l'article en résultat de la diffusion du silicium et de l'exposition à la température. Ensuite l'article est imprégné de façon répétée (jusqu'à 6 fois) dans une solution de silicate de

résines phénolique ou furylique et de métaux réfractaires (vanadium, chrome, niobium, molybdène, tungstène), ainsi que de composants contenant du bore (bore amorphe, carbure de bore, nitrure de bore),
5 séchage, traitement à chaud dans un milieu neutre [FR, A, 2.128.809], est aussi connu dans l'art.

Le revêtement ainsi obtenu a une résistance thermique basse (jusqu'à 1000 °C), compte tenu de la porosité de la structure.

10 Un autre procédé connu dans la technique est un procédé pour obtenir un revêtement protecteur de diborure de hafnium et de carbure de silicium, au moyen d'un plasma basse pression, selon lequel on envoie les composants du revêtement en poudre par un jet de plasma
15 sur la surface devant être protégée [*Process for applying HfB₂ + 2OSiC coating from low-pressure plasma* (Procédé pour appliquer un revêtement de HfB₂ + 2OSiC à partir d'un plasma basse pression). Catalogue de *United Technologies Corp.*, 1988]. Ce procédé permet d'obtenir
20 un revêtement multicomposant utilisable à des températures jusqu'à 2000 °C dans une atmosphère de gaz oxydant.

Toutefois, lorsqu'on applique le revêtement sur des articles de grande taille, il faut un équipement
25 spécial avec une atmosphère contrôlée et un espace de travail plus de deux fois plus grand que la taille des articles devant être revêtus. En outre, il est pratiquement impossible d'appliquer uniformément des revêtements sur des articles de configurations
30 compliquées ayant des cavités profondes et des rainures étroites.

En outre, un procédé CVR-Si (réaction chimique en phase vapeur avec Si) pour obtenir des revêtements protecteurs qui comprend la liaison par réaction du

De préférence, la composition devant être appliquée contient 95 % en poids de HfB_2 + 5 % en poids de C, du noir de carbone, du coke, ou du graphite artificiel étant utilisé comme constituant carboné (C),
5 et une solution de carboxyméthylcellulose aqueuse à 5 %, comme liant, dans un rapport volumique de 1:1 aux composants en poudre, et la couche de HfB_2 + C est exposée à des vapeurs de silicium sous une pression non supérieure à 10 mm de Hg, à une température d'environ
10 1850 + 50 °C (1850 à 1900 °C), pendant 1 à 3 h.

De préférence, on applique la couche de la composition ci-dessus sur un substrat composite non siliciuré (carbone pur).

Le borure de hafnium qui est présent dans la
15 composition devant être appliquée sur la surface de l'article, confère au revêtement une réfractarité et un coefficient de dilatation thermique (CTE) améliorés, proches de ceux du substrat composite (article).

Le constituant carboné (C) fournit une meilleure
20 adhésion du revêtement au matériau du substrat. L'exposition du revêtement HfB_2 + C et du substrat à base de carbone à des vapeurs de silicium provoque la réaction du silicium avec le carbone du revêtement et du matériau du substrat, ce qui provoque la formation
25 de carbure de silicium tant dans le revêtement que dans la couche superficielle du matériau du substrat. Dans ce cas, la limite entre le revêtement et le substrat devient vague en raison de l'interpénétration des carbures se formant dans le revêtement et dans le
30 matériau du substrat. Finalement, un revêtement de composition HfB_2 + SiC + Si se forme.

Ainsi, l'application de la composition protectrice sur la surface d'un article non siliciuré fournit non seulement une meilleure adhésion entre le revêtement et

le substrat à base de carbone mais aussi une diminution du nombre d'étapes de traitement, avec tout ce que cela implique.

Réalisation préférée de l'invention

- 5 Pour la réalisation du procédé revendiqué, on prépare une charge en poudre ayant une composition de 95 % en poids de HfB_2 + 5 % en poids de C en mélangeant complètement les composants ci-dessus. Au mélange obtenu on ajoute une fraction volumique égale d'une
- 10 solution de carboxyméthylcellulose aqueuse à 5 % et on agite jusqu'à ce qu'on obtienne une masse homogène.

On applique la masse ci-dessus au pinceau ou en la pulvérisant sur la surface devant être protégée et on sèche dans des conditions normales jusqu'à ce qu'on

15 atteigne un séchage complet, cette étape étant répétée trois fois. L'article revêtu est ensuite placé dans un four à vide électrique avec une charge de silicium.

On réalise le traitement à chaud dans les conditions suivantes :

- 20 * Pression..... non supérieure à
10 mm de Hg
- * Température..... 1850 + 50 °C
- * Temps de séjour à une
température donnée.... 1 à 3 h

- 25 Une teneur en constituant carboné dans la composition devant être appliquée, de moins de 5 %, provoque une augmentation du CTE du revêtement et rend son fissurage et son décollement du substrat plus probables. En revanche, l'augmentation de la teneur en
- 30 constituant carboné au-dessus de 5 % provoque une fragilité accrue du revêtement protecteur due à la formation de carbure de silicium en de grandes quantités.

Une solution de carboxyméthylcellulose aqueuse à

5 %, utilisée comme liant en raison de sa bonne mouillabilité, fournit une répartition uniforme de la composition appliquée sur la surface du substrat jusqu'à ce qu'on obtienne une épaisseur optimale.

5 Aux concentrations de carboxyméthylcellulose inférieures à 5 %, le revêtement obtenu se détache et adhère mal au matériau du substrat. Avec les concentrations supérieures à 5 %, la composition appliquée forme une couche non uniforme, l'application
10 de celle-ci sur des bords fins et des cavités présents sur la surface de l'article étant difficile.

Des considérations semblables forment la base pour définir le rapport charge en poudre/liant.

Lorsqu'on définit les conditions pour le
15 traitement à chaud de l'article revêtu dans des vapeurs de silicium, le principal souci est de fournir des conditions dans lesquelles une évaporation maximale du silicium et une conversion la plus élevée possible de carbone en carbure de silicium se produisent. Par
20 exemple, à une pression supérieure à 10 mm de Hg dans l'espace de travail du four, le taux d'évaporation n'est pas suffisant pour fournir une conversion totale du carbone en carbure de silicium.

A des températures inférieures à 1850 °C, le taux
25 d'évaporation du silicium décroît, ce qui donne une interaction incomplète entre le carbone et le silicium ainsi qu'un abaissement de la résistance à l'oxydation du revêtement. Au-dessus de 1900 °C, le carbure de silicium formé commence à se décomposer, ce qui abaisse
30 la résistance à l'oxydation du revêtement.

Le maintien de l'article revêtu à la température ci-dessus pendant moins d'une heure ne permet pas d'obtenir une carbonisation complète des particules de carbone tandis qu'une exposition supérieure à 3 h

provoque un développement excessif de cristaux de carbure de silicium, ce qui accroît la perméabilité aux gaz et la fragilité du revêtement.

Un avantage de ce procédé pour obtenir des revêtements protecteurs sur des matériaux et articles à base de carbone est que le revêtement obtenu s'adapte aisément aux conditions de fonctionnement.

Au cours de la réaction du revêtement avec l'oxygène de l'environnement de fonctionnement, des verres complexes de borosilicate réfractaires, contenant du hafnium, se forment pour fournir non seulement la protection du substrat en carbone à des températures élevées mais aussi (en vertu de la transition des verres à un état viscoélastique aux températures de fonctionnement) l'autoguérison des défauts (fissures, microcratères) s'y formant.

Un autre avantage du procédé revendiqué est qu'il combine la siliciuration avec la formation d'un revêtement superficiel réfractaire antioxydant.

Afin d'approfondir la présente invention, des exemples sont donnés ci-dessous pour illustrer l'effet des paramètres du procédé de revêtement sur la performance de matériaux à base de carbone ayant ce revêtement.

Sur des échantillons d'un graphite siliciuré de 40*40 mm, on a appliqué un revêtement de la composition ci-dessus et on a traité à chaud dans des vapeurs de silicium dans les conditions ci-dessus. Les échantillons revêtus ont ensuite été chauffés dans un four à induction à une température non inférieure à 1750 °C pendant 30 min. dans la convection d'air atmosphérique naturelle.

Comme critère de performance du revêtement, on a pris la perte de masse de l'échantillon (% en poids)

sur une période d'essai.

Les résultats obtenus sont exposés au tableau 1.

Tableau 1

Echantillon	Teneur, % en poids		Concentration de la solution de liant, % CMC *)	Rapport liant/charge (parties en poids)	Conditions du traitement à chaud		Température de l'essai, °C	Perte de masse, %	
	HfB ₂	C coke			Pression, mm de Hg	Température, °C			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	95	5	5	1:1	5	1850+50	1,5	1750	+0,18
2	95	5	5	1:1	5	1850+50	1,5	2000	-2,32
3	95	5	5	1:1	5	1850+50	1,5	2100	-22,69
4	90	10	5	1:1	5	1850+50	1,5	1750	-16,80
5	98	2	5	1:1	5	1850+50	1,5	1750	-10,61
6	95	5	8	1:1	5	1850+50	1,5	1750	-9,68
7	95	5	2	1:1	5	1850+50	1,5	1750	-12,65
8	95	5	5	0,7:1,3	5	1850+50	1,5	1750	-9,32
9	95	5	5	1,3:0,7	5	1850+50	1,5	1750	-11,45
12	95	5	5	1:1	10	1850+50	1,5	1750	-1,48
14	95	5	5	1:1	18	1850+50	1,5	1750	-3,79
15	95	5	5	1:1	5	1700+20	1,5	1750	-5,18
16	95	5	5	1:1	5	1930+20	1,5	1750	-7,34
17	95	5	5	1:1	5	1850+50	1,0	1750	+0,09
18	95	5	5	1:1	5	1850+50	3,0	1750	+0,16
19	95	5	5	1:1	5	1850+50	0,5	1750	-0,57
20	95	5	5	1:1	5	1850+50	5,0	1750	-4,72
21	95	5**)	5	1:1	5	1850+50	1,5	1750	-1,31
22	95	5***)	5	1:1	5	1850+50	1,5	1750	-0,65
23#)	-	-	-	-	5	1850+50	1,5	1750	-18,43

*) Carboxyméthylcellulose

**) Noir de carbone

***) Graphite artificiel

#) Prototype

En outre, on a testé des revêtements obtenus selon le procédé revendiqué dans des conditions simulant celles du fonctionnement réel. On les a appliqués sur des articles à base de carbone de diverses configurations et dimensions, incluant ceux réalisés en un composite carbone-carbone, et après un traitement approprié on les a soumis à un essai.

Exemple 1. Sur des échantillons d'un matériau carbone-carbone siliciuré bidimensionnel à base d'un tissu à bas module, TNU (THY), d'une densité de 1,82 g/cm³, de 30*6 mm, on a appliqué un revêtement de la composition (95 HfB₂ + 5 C) % en poids, une solution de carboxyméthylcellulose à 5 % étant utilisée comme liant. Le traitement à chaud dans des vapeurs de silicium a été réalisé à la température de 1900 °C pendant 1,5 h sous la pression de 0,1 mm de Hg.

On a réalisé des essais des échantillons sur un plasmatron sans courant, à grande vitesse, VGU-4 (BRY-4), dans un courant d'air dissocié sous une pression de 0,1 à 0,35 atm. et un débit de courant gazeux de 130 à 205 m/s. Ces essais simulaient les conditions les plus dures du cyclage thermique de l'article dans un milieu oxydant.

Les échantillons ont été soumis à des charges cycliques (la durée d'un cycle était de 10 min.).

La perte de masse de l'échantillon sur la période d'essai a été prise comme un critère d'évaluation. Les résultats obtenus sont exposés au tableau 2.

Tableau 2

	Nombre de cycles d'essai	Température d'essai, °C	Pression, atm.	Perte de masse, mg
5	1	1350	0,10	+0,8
	1	1500	0,10	+2,9
	1	1760	0,19	+12,3
	1	1760	0,18	+36,2
10	4	1760	0,20	+57,7
	3	1760	0,20	-35,6
	1	1860	0,35	-60,7

On n'a pas détecté de changement visible de la qualité de la surface du revêtement (fissures ou 15 décollement) après les essais.

Exemple 2. Sur des échantillons d'un matériau carbone-carbone bidimensionnel à base de la fibre de haut module UMN-4 (BMH-4), d'une densité de 1,75 g/cm³, d'une taille de 30*65*5 mm, sous la forme de pales de 20 turbine à gaz, on a appliqué un revêtement de 95 % en poids de HfB₂ + 5 % en poids de C, dans une solution de carboxyméthylcellulose à 5 %, pris dans le rapport 1:1, de 300 µm d'épaisseur. Les échantillons revêtus ont été traités dans des vapeurs de silicium à la température 25 de 1870 °C sous 5 mm de Hg pendant 2 h. Ils ont été essayés au banc dans un courant de produits de combustion d'un mélange kérosène-air : température du courant jusqu'à 2000 °C, pression de 3,0 à 3,5 atm., débit de 300 m/s. Le critère d'évaluation était la 30 perte de masse du matériau revêtu pour la période d'essai. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 3.

Tableau 3

	Température d'essai, °C	Pression, atm.	Durée d'essai, min.	Perte de masse, mg
5	1200	3,025	30	+2,7
	1300	3,050	60	+3,9
	1450	3,115	60	-3,4
	1600	3,200	60	-10,8
	1750	3,350	30	-23,6

10 On n'a pas détecté de défauts superficiels visibles.

Exemple 3. Sur des échantillons d'un matériau carbone-carbone siliciuré bidimensionnel à base du tissu URAL-22-T (YPAJ-22-T) et la bande LUP-01 (ЛУП-01) (rapport 2:1) d'une taille de 200*170*10 mm, après la siliciuration en masse, on a appliqué un revêtement constitué de 95 % en poids de HfB_2 et de 5 % en poids de coke, mélangé avec une solution de carboxyméthylcellulose à 5 % dans le rapport volumique de 1:1. L'épaisseur du revêtement était de 300 μm . Le traitement à chaud a été réalisé dans un four à vide électrique à la température de 1900 °C pendant 1 h dans des vapeurs de silicium, sous la pression de 10 mm de Hg. Les échantillons revêtus ont été testés au banc dans un courant gazeux de produits de combustion de carburant d'aviation ayant une température supérieure à 1300 °C, pression de 0,3 MPa. Le courant a été envoyé sur l'échantillon en plaque revêtu à un angle de 23 degrés.

30 Les résultats ont montré que la perte totale de masse de l'échantillon revêtu était de 1,6 % en poids pour 80 min. d'exposition dans des conditions de cyclages thermiques (la durée d'un cycle était de 20 min.).

On n'a pas détecté de défauts visibles sur la surface de la plaque revêtue.

- Exemple 4. Sur un échantillon cylindrique creux de 60*150 mm et 5 mm d'épaisseur d'un matériau carbone-carbone siliciuré de qualité GRAVIMOL, on a appliqué (sur chaque côté), par une technique de coulée en barbotine-cuisson, un revêtement constitué de 95 % en poids de diborure de hafnium et de 5 % en poids d'une charge de carbone (coke de pétrole). Ensuite, le matériau revêtu a été traité dans des vapeurs de silicium à la température de 1900 °C pendant 3 h, sous une pression de 5 mm de Hg. L'échantillon a été testé au banc dans un courant gazeux à haute température de produits de combustion de carburant d'aviation.
- 15 Caractéristiques du courant : capacité oxydante = 1,1 ; T = 2000 °C, P = 0,3 MPa, U = 300 m/s, le sens du courant gazeux étant le long de l'axe de l'échantillon. Les essais étaient cycliques. Le chauffage à 2000 °C a été réalisé pendant 30 min., en maintenant à cette
- 20 température pendant 2,5 h, suivi d'un refroidissement à température ambiante pendant 40 min. La qualité du revêtement a été évaluée en termes de la perte de masse de l'échantillon et de l'état de sa surface.

- Les résultats des essais ont montré que pendant
- 25 30 min. de fonctionnement dans des conditions de charge thermique, la perte de masse de l'échantillon était de 8,2 %. La qualité de la surface de l'échantillon était satisfaisante.

- Exemple 5. Sur des échantillons d'un graphite non siliciuré de qualité GMZ (ГМЗ) de 40*40 mm, on a appliqué un revêtement antioxydant protecteur en traitant à chaud dans des vapeurs de silicium, dans un four à vide électrique à la température de 1900 °C, sous 10 mm de Hg, pendant 1,5 h, de la composition
- 30

suivante : 50 parties en volume de (95 % en poids de HfB_2 + 5 % en poids de C) + 50 parties en volume de carboxyméthylcellulose à 5 %. Les essais ont été réalisés dans un four à induction de type ouvert à la température de 1750 °C sous la convection d'air atmosphérique naturelle. Les essais étaient cycliques. La durée d'un cycle était de 30 min. La qualité du revêtement a été évaluée en termes de la perte de masse de l'échantillon revêtu pendant la durée de l'essai.

10 Les résultats obtenus sont présentés au tableau 4.

Tableau 4

	N°	Durée d'essai, min.	Perte de poids, % en poids	Vitesse d'oxydation, g/(cm ² *min.)
15	1	30	+0,18	+0,59*10 ⁻⁴
	2	60	+0,09	+0,29*10 ⁻⁴
	3	90	+0,18	+0,59*10 ⁻⁴
	4	120	+0,27	+0,88*10 ⁻⁴
	5	150	+0,18	+0,59*10 ⁻⁴
20	6	180	-0,46	-1,18*10 ⁻⁴

On n'a pas détecté de défauts visibles sur la surface de l'échantillon.

Les résultats des essais ont montré que les paramètres revendiqués de la composition de revêtement et les conditions de traitement à chaud garantissent une bonne exploitabilité des articles revêtus dans des conditions proches de celles de l'utilisation réelle.

Le procédé revendiqué pour obtenir un revêtement :

- garantit la protection contre l'oxydation de matériaux contenant du carbone à une température de fonctionnement de 1700 à 2000 °C ;
- permet d'appliquer des revêtements sur des articles de toutes les configurations et

dimensions ;

- ne nécessite pas d'équipement spécial ;
- est utile pour revêtir des articles réalisés en matériaux carbonés tant siliciurés au préalable que sans ce traitement préalable.

5

APPLICATION INDUSTRIELLE

La présente invention peut être utile dans l'industrie pour la protection contre l'oxydation d'articles à base de carbone fonctionnant à des
10 températures élevées.

Pour l'introduction industrielle de la présente invention il suffit de disposer de fours ayant un espace de travail approprié pour contenir les articles devant être traités.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention de revêtements protecteurs sur des matières et des articles à base de carbone, qui comprend le traitement à chaud de la surface devant être protégée dans des vapeurs de silicium, caractérisé en ce qu'avant ledit traitement aux vapeurs de silicium, on recouvre la surface devant être protégée d'une couche de la composition constituée d'une charge $\text{HfB}_2 + \text{C}$ en poudre et d'un liant à base de carboxyméthylcellulose, puis on sèche dans des conditions normales jusqu'à ce qu'elle soit complètement sèche.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport desdits composants en poudre $\text{HfB}_2:\text{C}$ de ladite composition est de 95:5.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit composant en carbone (C) est du noir de carbone.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit composant en carbone (C) est du graphite artificiel.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit composant en carbone (C) est du coke.
6. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4 et 5, caractérisé en ce que ladite carboxyméthylcellulose est utilisée comme solution aqueuse à 5 %, dans un rapport volumique auxdits composants en poudre de 1:1.
7. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5 et 6, caractérisé en ce que ladite couche de $\text{HfB}_2 + \text{C}$ est traitée dans des vapeurs de silicium à une pression ne dépassant pas 10 mm de Hg, à une température d'environ 1 850 à 1900 °C pendant 1 à 3 h.

8. Procédé selon l'une des revendications 1,2,3,4, 5,6, et 7, caractérisé en ce qu'on applique ladite couche de la composition constituée de la charge HfB_2 + C et du liant à base de carboxyméthylcellulose sur une 5 matière en carbone ou un substrat d'article non siliciuré.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/01256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ C04B 41/87
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵ C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A1, 0428977 (NIPPON OIL CO., LTD.), 29 May 1991 (29.05.91), column 4, line 28 - line 39	1-8
A	EP, A1, 0435039 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES; LTD), 3 July 1991 (03.07.91) page 2, line 35 - line 43	1-8
A	EP, A1, 0448432 (RHONE-POULENC CHIMIE), 25 September 1991 (25.09.91), page 2, line 12 - line 24	1-8
A	DE, B, 1224652 (THE CARBORUNDUM COMPANY), 8 September 1966 (08.09.66), column 1, line 27 - line 35	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 1994 (16.03.94)

Date of mailing of the international search report

11 April 1994 (11.04.94)

Name and mailing address of the ISA/

European patent office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

S 33366

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

28/01/94

International application No.

PCT/FR 93/01256

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0428977	29/05/91	JP-A- 3159962	09/07/91
EP-A1- 0435039	03/07/91	JP-A- 3199172 US-A- 5254397	30/08/91 19/10/93
EP-A1- 0448432	25/09/91	FR-A,B- 2659321 JP-A- 4219380	13/09/91 10/08/92
DE-B- 1224652	08/09/66	NONE	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

SA 83366

PCT/FR 93/01256

28/01/94

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A1- 0428977	29/05/91	JP-A- 3159962	09/07/91
EP-A1- 0435039	03/07/91	JP-A- 3199172 US-A- 5254397	30/08/91 19/10/93
EP-A1- 0448432	25/09/91	FR-A,B- 2659321 JP-A- 4219380	13/09/91 10/08/92
DE-B- 1224652	08/09/66	AUCUN	

EPO FORM P0112

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁵ :	C04B 41/87	
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁵	C04B	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
A	EP, A1, 0428977 (NIPPON OIL CO., LTD.), 29 Mai 1991 (29.05.91), colonne 4, ligne 28 - ligne 39 --	1-8
A	EP, A1, 0435039 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES; LTD), 3 Juillet 1991 (03.07.91) page 2, ligne 35 - ligne 43 --	1-8
A	EP, A1, 0448432 (RHONE-POULENC CHIMIE), 25 Septembre 1991 (25.09.91), page 2, ligne 12 - ligne 24 --	1-8
A	DE, B, 1224652 (THE CARBORUNDUM COMPANY), 8 Septembre 1966 (08.09.66), colonne 1, ligne 27 - ligne 35 -----	1-8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
16 Mars 1994	11. 04. 94	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	May Hallne	